

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：34517

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K02366

研究課題名(和文) ポリウレタンを代替する弾性エコ衣料素材の創出

研究課題名(英文) Creation of the elastic eco-clothing material to replace the polyurethane

研究代表者

澤渡 千枝 (SAWATARI, Chie)

武庫川女子大学・生活環境学部・教授

研究者番号：70196319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ポリウレタンに匹敵する弾性衣料素材を、廃棄後には自然に還るバイオマス資源によって創出することを目指してスタートした。基材試料にはバクテリア(酢酸菌)に生合成させたセルロース繊維(BC)のペリクルを用いた。自然乾燥後のBCペリクルは硬いシートになるが、1)複合化による乾燥過程での水素結合形成の阻止、2)BC繊維への化学修飾を試みた。結果としてBCとポリビニルアルコール(PVA)水溶液の複合化後、凍結解凍を経て得た試料において、40%の圧縮変形を20回繰り返した後の弾性回復率が80%を維持した。これによって、ポリウレタンに代替できる素材をセルロースで調製できる可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポリウレタンに代表される弾性素材は、衝撃吸収材や、人工皮革、スニーカーの靴底、ストレッチ衣料素材などの生活材として欠かせないが、化石燃料を資源であること、耐用年数が短く、マイクロプラスチックによる汚染につながることで、肌トラブルの心配があることなど、課題が多い。本研究では、自然から生まれ自然に還るセルロース素材を主体とした弾性素材創出の可能性を示した。今後さらに改良すべき課題はあるが、エネルギー問題、環境汚染問題、温暖化問題の軽減に役立つ素材を提案できた。海洋汚染をはじめとする地球への負荷軽減の一助となるだけでなく、皮膚障害のリスクを伴わない快適な衣生活の実現にできると考えている。

研究成果の概要(英文)： This research started with the aim of creating an elastic clothing material comparable to polyurethane from biomass resources that return to nature after disposal. A pellicle of cellulose fiber (BC) biosynthesized by bacteria (*Acetobacter Xylinum*) was used as the base material. Although the BC pellicle becomes a hard sheet after natural drying, we tried 1) prevention of hydrogen bond formation during the drying process by compositing, and 2) chemical modification of the BC fiber. As a result, the elastic recovery rate of 80% was maintained after 20 cycles of 40% compressive deformation in the sample obtained by freezing/thawing after compositing BC and polyvinyl alcohol (PVA) aqueous solution. This indicated the possibility of using cellulose to prepare materials that can replace polyurethane.

研究分野：繊維・高分子科学, 被服材料学

キーワード：弾性素材 バクテリアセルロース 複合化 化学修飾 環境

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

(1) 弾性素材に代表されるポリウレタンの課題

ゴムのような弾性を持ち風合いが良いことから衝撃吸収材、人工皮革、スニーカーの靴底、ストレッチ衣料素材などの生活材として欠かせないものとなっているポリウレタンは、石油が原料であるため資源面の問題があるだけでなく、製造直後から徐々に劣化が進み、衣類に使用されるものなら2~3年で使用不能になる。合成皮革表面のポリウレタン膜の剥離や、靴底の崩壊は周知の事実である。透明ポリウレタンは特に塩素や紫外線による劣化が著しく、紫外線吸収剤や酸化防止剤などの安定剤が配合されるが、使用中に流出した安定剤によって皮膚障害を発症させた事例もある。

劣化したポリウレタンは、形が崩れはするが、自然に還るまでには多くの年月を要し、環境を汚染する。製品寿命が長い弾性素材として、エチレンビニルアセテート等のオレフィン系エラストマーが開発されているが、資源を化石燃料に依存している点では問題を残している。今や新規の材料開発は、その廃棄までを考えて行うべき時代である。

(2) 環境に適応した循環型社会に向けた産官の取り組み

使い捨てが主たる利用目的の汎用プラスチック製品によって深刻化する陸上汚染や海洋ゴミの大幅削減に向けて環境省や産業界が動き出し、2015年9月の国連総会で採択された「持続可能な開発のための2030アジェンダ(SDGs)」においてもプラスチックゴミ問題の解決は今後の国際社会共通の目標であり、17のゴールの内14.1「=2025年までに、海洋ゴミや富栄養化を含む、特に陸上活動による汚染など、あらゆる種類の海洋汚染を防止し、大幅に削減する。」に向けて、産学官で活発な研究・開発が加速されてきた。その内容を大別すると「使い捨てプラスチックの分解性の向上」と「紙でできることは紙で」である。

2. 研究の目的

(1) 研究の長期的目的

ポリウレタンのような物性を示し、使用中の劣化が少なく、肌にも優しく、廃棄後には分解されて自然に還る弾性素材は造れないのか、無ければその創成に挑戦しようと考えたのが着想の発端である。可能ならばセルロースのみを原料として、端的に言えば「紙ではできなかった事を紙で」を達成することで、環境に優しく、より快適な衣料素材の創成によって持続可能な社会に貢献することである。

(2) 本研究期間の目標

ポリウレタンに代替する素材をセルロースで創れるか、を見極めることである。試料にはバクテリアが産生するBCペリクルを基材として、弾性回復率80%を目標値としてシート状の試料で弾性素材の創成を検討する。その複合化と乾燥過程におけるBC同士の凝集阻止と、植物セルロースへの軽度な化学修飾およびその含浸方法の検討により、得られた創成物の構造と弾性との関係を計測・解析し、ウレタンに代替する素材をセルロースで創出するに際しての限界と可能性を明らかにすることを目標として定めた。

3. 研究の方法

(1) 基材とするBCペリクルはいわゆる塑性ゲルであり、圧力によって凹ませるとそのままでは元には戻らない。ペリクルは植物セルロースの約200分の1の細さのBCナノファイバーで構成されており、ペリクルに含む水をそのまま乾燥するとBC繊維間や分子鎖間に水素結合が生成し、紙のような硬いシートになってしまう。これを阻止するため、1)水素結合の形成を妨げて弾性を導入する方法の検討、2)BCと複合材との親和性を改良するための化学修飾条件の検討、の2つの方向性で研究を進めた。

(2) 項目1)に関しては初年度(2019年)に、溶媒交換法を検討した。併せて複合化材として、軽度に疎水化された市販品のセルロース溶液、およびポリビニルアルコールによる直接複合化を試した。2年目以降は複合化素材の分子量や溶媒、複合化後のゲル化および乾燥条件について検討した。

(3) 項目2)に関しては初年度に、BC繊維の化学修飾に先立って、綿布を用いて化学修飾の反応条件と基材の損傷、反応効率との関係を検討し、2年目(2020年)以降はBCを用いた検討にまで進め、基材の損傷の低減と反応効率との関係を検討した。

(4) 検討過程で得られた試料について、重量・寸法の変化観察、顕微鏡観察、赤外吸収スペク

トルによる化学変化の確認，広角 X 線回折測定，弾性回復試験等のほか，皮膚への安全性試験等によって評価した。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

水素結合の形成を阻止し，弾性を導入する方法の検討として，まず，直接複合化にあたっては複合材の溶液濃度，溶媒組成によって，得られる複合物に弾性や透明性の付与を確認した。弾性は PVA の重合度，溶媒組成，乾燥条件によって異なる値を示した。これらについては，2 件の学会発表実績（ポスター発表）がある。R4 年度は，ポリビニルアルコール溶液による直接複合化における濃度と，複合化後の凍結解凍条件をさらに検討した結果，得られた試料において，40%の圧縮変形を 20 回繰り返した後の弾性回復率が 80%を維持した。このことから，ポリウレタンと同等までには到達していないが，セルロースを主体としてポリウレタンに代替する素材を調製可能であることを示すことができ，当初の目標はひとまず達成できたといえる。下記の図 1 は得られた弾性素材の圧縮変形と回復の様子（下段）と，未処理試料（上段）との比較例である。弾性が付与された試料では，BC の結晶性の低下や，電子顕微鏡像（図 2）ではフィブリル間を架橋する形の面構造が認められ，これらの構造変化によって弾性効果が与えられたと考えられる。

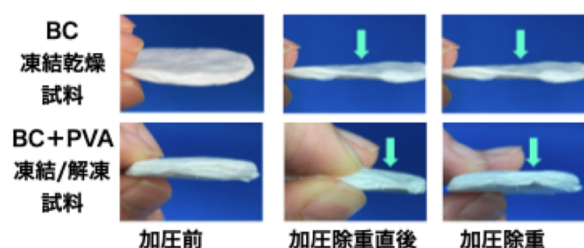


図1. 未処理BC（上段）と，処理BC（凍結/解凍25°C5回）
（2022セルロース学会年次大会で発表のポスターより）

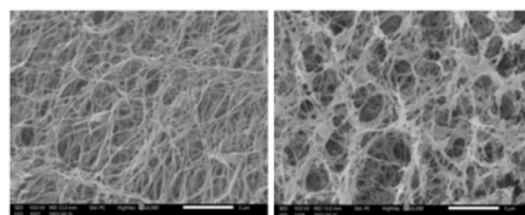


図2. 未処理BC（左図）と，処理BC（凍結/解凍25°C，3回）
の試料の電子顕微鏡写真
（観察倍率5000倍，スケールバーは5μm）

BC と複合材との親和性を高めるための BC 繊維の化学修飾条件を検討した，これにはまず安価なセルロース布を用いて化学修飾の反応条件と基材の損傷，反応効率との関係を検討した。綿布を用いた検討，BC を用いた検討と進め，基材の損傷の低減と反応効率との関係の評価した。研究実績としては，化学修飾の反応条件と基材の損傷，反応効率との関係を検討し，3 件の学会発表実績（ポスターおよび口頭発表）がある。R3 年度には反応効率を低下させることなく基材の損傷を 10%以下に留めることができた。これについては，弾性付与以外の化学修飾への発展が見込まれた。

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

関連するセルロース化学の分野では，多くの研究者により有意義な研究が進められているが，分解性を持たない合成高分子との複合化研究が多く行われている。この数年はセルロース工業界・学界ではセルロースナノファイバー（CNF）の加工性向上や応用研究も注目を集めているが，BC は生産性が低いこともあり，BC 基材とする分解性弾性素材の研究は，更なる進展が望まれる。

(3) 今後の展望

ポリウレタンに代替する素材をセルロースで創れるか，を見極めるという当初の目標を達成したが，環境での分解性や，肌に触れ続けることへの安全性などは検討すべきである。また，柔軟な布状の素材を得る可能性も明らかになってきた。衣料・生活材分野の要求性能に向けた改良の展望もあり，これらについては新規の個人研究および分担研究を開始している。

引き続きセルロース科学・被服材料科学の発展に努力したい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 日置理恵, 澤渡千枝
2. 発表標題 PVA (ポリビニルアルコール) 複合化によるBC (バクテリアセルロース) ペリクルの弾性改良
3. 学会等名 セルロース学会第28回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 日置理恵, 澤渡千枝
2. 発表標題 肌着素材のキトサン化学修飾による一般細菌への抗菌性
3. 学会等名 日本繊維製品消費科学会 年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 日置理恵, 澤渡千枝
2. 発表標題 BC(バクテリアセルロース)ペリクルの弾性改良におけるPVA(ポリビニルアルコール) の複合化効果
3. 学会等名 セルロース学会第29回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 日置理恵, 澤渡千枝
2. 発表標題 肌着素材の抗菌加工におけるキトサン置換度の向上
3. 学会等名 日本繊維製品消費科学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 日置理恵, 澤渡千枝
2. 発表標題 セルロースシートへの低分子量キトサンの化学修飾
3. 学会等名 繊維学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 日置理恵, 佐藤夏姫, 八木達彦, 澤渡千枝
2. 発表標題 セルロース系繊維のキトサンによる化学修飾
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 日置理恵, 澤渡千枝
2. 発表標題 低分子量化キトサン修飾によるセルロース系繊維への抗菌性付与と酸性染料可染色化
3. 学会等名 第41回(通算97回)(一社)日本家政学会関西支部 研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 日置理恵, 澤渡千枝
2. 発表標題 肌着素材の抗菌加工におけるキトサン置換度の向上
3. 学会等名 日本繊維製品消費科学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------